

19 OCT. 2004



REC'D 18 JAN 2005

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Fiona MERCEY L'AIR LIQUIDE SA 75 Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 France
Vos références pour ce dossier: S6315 FSM/NS	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>							
Demande de brevet							
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>							
	Procédé et appareil pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique						
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Pays ou organisation</th> <th>Date</th> <th>N°</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="3"> </td> </tr> </tbody> </table>	Pays ou organisation	Date	N°			
Pays ou organisation	Date	N°					
<b>4-1 DEMANDEUR</b>							
Nom  Suivi par Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique	L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE Fiona MERCEY 75 Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 16 France France Société anonyme 552 096 281 241A 01 40 62 53 51 01 40 62 56 95 fiona.mercey@airliquide.com						

<b>5A MANDATAIRE</b>				
Nom	MERCEY			
Prénom	Fiona			
Qualité	Liste spéciale: S.017, Pouvoir général: PG10568			
Cabinet ou Société	L'AIR LIQUIDE SA			
Rue	75 Quai d'Orsay			
Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07			
N° de téléphone	01 40 62 53 51			
N° de télécopie	01 40 62 56 95			
Courrier électronique	fiona.mercey@airliquide.com			
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>				
	Fichier électronique	Pages	Détails	
Texte du brevet	textebrevet.pdf	17	D 11, R 5, AB 1	
Dessins	dessins.pdf	1	page 1, figures 1	
Désignation d'inventeurs				
Pouvoir général				
<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>				
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client	516			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Établissement immédiat				
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	6.00	90.00
Total à acquitter	EURO			410.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, L'Air Liquide SA, F.Mercey

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE (Demandeur 1)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

## Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	20 octobre 2003
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0350706
<b>Vos références pour ce dossier</b>	S6315 FSM/NS

Dépôt en ligne: X  
Dépôt sur support CD:

### DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

### TITRE DE L'INVENTION

Procédé et appareil pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique
---

### DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

### EFFECTUE PAR

Effectué par:	F.Mercey
Date et heure de réception électronique:	20 octobre 2003 13:49:28
Empreinte officielle du dépôt	22:BB:84:F0:4D:DC:58:2C:61:B5:EB:2B:02:12:A9:C4:93:B4:88:60

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 28 bis, rue de Saint Petersbourg  
NATIONAL DE 75600 PARIS cedex 08  
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 83 59 90

La présente invention est relative à un procédé et à une installation pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique.

5 De tels procédés sont couramment alimentés par un mélange gazeux contenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du méthane et d'autres impuretés provenant d'une unité de production telle qu'un reformeur, une unité d'oxydation partielle ou une autre unité pour la production de gaz de synthèse.

10 Le mélange gazeux est séparé dans une unité de distillation cryogénique pour former du monoxyde de carbone et/ ou de l'hydrogène et/ou un mélange de ces deux gaz, par exemple avec un rapport hydrogène : monoxyde de carbone différent de celui du mélange d'alimentation.

15 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>ème</sup> édition, Volume A12, page 271 décrit un procédé de lavage au méthane dans lequel une partie du monoxyde de carbone est recyclé en permanence comme reflux à la colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane.

20 L'unité de distillation cryogénique est limitée dans la mesure où elle ne peut fonctionner quand la quantité de gaz d'alimentation tombe en dessous d'une valeur donnée. Ainsi, si de petites quantités de produit sont requises, l'unité fonctionne avec le débit de gaz d'alimentation minimal possible et les excédents des produits sont mis à l'air et brûlés. Il est possible de réduire la charge minimale de fonctionnement de l'unité en remplaçant les plateaux de distillation par des garnissages structurés. Or, même avec les garnissages, la réduction de charge maximale possible reste dans le voisinage de 50%.

25 Tout en réduisant les effets néfastes de ces pratiques, la présente invention vise à opérer l'unité de distillation cryogénique avec plus d'efficacité et améliorant les aspects environnementaux.

30 Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant les étapes de :

- i) produire un mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un appareil de production ;

- ii) séparer le mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par distillation cryogénique dans une unité de séparation comprenant au moins une colonne ;
- 5      iii) recueillir du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone de l'unité de séparation ;
- iv) selon un premier mode d'opération, envoyer une première quantité de mélange d'alimentation à séparer à l'unité de séparation ;
- 10      v) selon le premier mode d'opération, produire une quantité d'un produit final pouvant être du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ou un mélange des deux ;
- vi) selon un deuxième mode d'opération, envoyer une deuxième quantité de mélange d'alimentation à séparer de l'appareil de production à l'unité de séparation, réduite par rapport à celle envoyée pendant le premier mode d'opération ;
- 15      vii) selon le deuxième mode d'opération, produire une quantité du produit final, réduite par rapport à celle produite pendant le premier mode d'opération ;
- viii) selon le deuxième mode d'opération, dériver de l'unité de séparation au moins un gaz de recyclage contenant du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et ayant une composition différente de celle de la composition du mélange d'alimentation envoyé à l'unité de séparation selon le premier mode d'opération et envoyer au moins un gaz de recyclage à l'unité de séparation pour y être séparé et ;
- 20      ix) selon le deuxième mode d'opération, modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.
- 25      x) selon le deuxième mode d'opération, modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

30      Selon d'autres aspects facultatifs :

- le mélange d'alimentation contient jusqu'à 10% molaires de méthane et/ou jusqu'à 10% molaires d'azote et/ou jusqu'à 10% molaires d'autres impuretés ;

- un (le) gaz de recyclage contient au minimum 5% mol. de monoxyde de carbone ;

- un (le) gaz de recyclage contient au minimum 25% mol. d'hydrogène ;

- au moins un gaz de recyclage est recyclé uniquement pendant le deuxième mode d'opération quand le besoin d'un des produits tombe en dessous d'un seuil ;

- l'unité de séparation contient une colonne de lavage au méthane et/ou une colonne de lavage à l'azote et/ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone et/ou une colonne d'épuisement et/ou une colonne de distillation ;

- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation ;

- la composition du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation ;

- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que le débit du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas du débit envoyé pendant le premier mode de plus que 50%, de préférence de plus que 30% ;

- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation envoyé pendant le

premier mode de plus ou moins 5% mol., de préférence de plus ou moins 3% mol ;

- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans la boîte froide ne diffère pas la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans la boîte froide envoyé pendant le premier mode d'opération de + ou - 10% ;

- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production ;

- on modifie le fonctionnement de l'appareil de production par les moyens suivants :

i) en variant le rapport de vapeur carbone dans le cas où l'appareil de production comprend un reformeur de méthane à la vapeur et/ou

ii) en variant la température d'opération d'au moins un élément de l'appareil, éventuellement la température de réaction du reformeur et/ou

iii) en variant le débit de dioxyde de carbone recyclé d'un appareil d'épuration en dioxyde de carbone vers un reformeur et/ou

iv) en variant un débit alimentant l'appareil de production et/ou

v) en variant le rapport oxygène/carbone (dans le cas où l'appareil de production fonctionne par oxydation partielle).

Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu une installation de production d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, par séparation, éventuellement par distillation cryogénique, d'un mélange d'alimentation contenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène comprenant un appareil de production pour produire le mélange d'alimentation, des moyens pour envoyer le mélange d'alimentation à une unité de séparation, des moyens pour recueillir de l'hydrogène et/ou du monoxyde de carbone et/ou un mélange des deux dérivé de l'unité de séparation comme produit(s), des moyens pour dériver au moins un gaz de recyclage de l'unité de séparation, des moyens pour envoyer le gaz de recyclage en amont de l'unité de séparation pour être séparé avec le mélange d'alimentation provenant de l'appareil de production et des moyens pour modifier



le débit et la composition du mélange d'alimentation en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

Selon d'autres aspects facultatifs, l'installation comprend ;

5 - des moyens pour détecter la composition et le débit d'au moins un gaz de recyclage et du mélange d'alimentation ;

- des moyens pour déclencher le recyclage d'au moins un gaz de recyclage si le besoin de produit réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit  
10 augmente au delà d'un seuil (du seuil).

Ceci permet également de réduire le débit de gaz d'alimentation envoyé à l'unité de distillation si les besoins de produits sont réduits.

L'invention sera décrite en plus de détails en se référant à la Figure 1 qui est un dessin schématique d'un appareil selon l'invention.

15 La Figure 1 représente une installation selon l'invention comprenant un appareil de production de gaz de synthèse et un appareil de production de monoxyde de carbone et d'hydrogène. L'appareil de production 9 est constitué dans cet exemple par un reformeur de méthane à la vapeur SMR et un appareil d'épuration en CO<sub>2</sub> MDEA qui sert à épurer le gaz de synthèse produit par le  
20 reformeur.

L'appareil de séparation (BF) de monoxyde de carbone et d'hydrogène peut fonctionner par distillation, par exemple par lavage au méthane, condensation partielle ou tout autre moyen connu.

25 Un débit de méthane 1 désigné débit d'alimentation est envoyé à un reformeur à vapeur de méthane SMR. Le reformeur SMR est également alimenté par un débit de vapeur d'eau S. Un débit de gaz de synthèse GS est produit par le reformeur SMR. Le reformage du méthane est une réaction endothermique, par conséquent il faut donner de l'énergie sous forme de chaleur pour chauffer le four.

Cette chaleur est apportée principalement par deux sources de carburant F:

30 - les gaz de purge de l'unité comme le résiduaire de PSA ou le gaz de flash de la boîte froide

- le gaz naturel

Le gaz de synthèse GS est ensuite envoyé à un appareil d'épuration en CO<sub>2</sub> MDEA, qui opère par exemple selon le procédé méthanol di-éthanol amine

ou par lavage au méthanol. Le reformeur SMR peut être remplacé dans l'appareil de production de gaz de synthèse 9 par un autre type d'appareil tel qu'un reformeur autothermique ou un appareil à oxydation partielle.

L'appareil d'épuration en CO<sub>2</sub> MDEA produit un débit de gaz de synthèse 3 dépourvu en CO<sub>2</sub> et un débit enrichi en CO<sub>2</sub> 2. Le débit enrichi en CO<sub>2</sub> 2 peut être recyclé vers le reformeur SMR après compression dans un compresseur.

Le débit 3 préalablement traité ( par séchage et décarbonatation finale) est envoyé à une boîte froide BF où il est refroidi et séparé par distillation pour former un débit 5 riche en monoxyde de carbone, un débit 8 riche en hydrogène et éventuellement un mélange des deux composants (Oxogas, non-illustré) et/ou du méthane et/ou de l'azote. Une partie 7 du gaz 5 sert de produit riche en monoxyde de carbone.

Les principaux paramètres agissant sur la qualité et la quantité du gaz de synthèse 3 produit en sortie de l'appareil d'épuration MDEA sont :

- le rapport entre la vapeur et la quantité de carbone dans le carburant S/C (appelé communément rapport vapeur carbone)
- la température T de la réaction ou du four
- débit 2 du recyclage de CO<sub>2</sub>
- débit 1 d'alimentation

A des fins de simplification, le raisonnement se fera à iso-pression.

Le tableau suivant indique les tendances majeures avec leurs effets sur la qualité et la quantité de production de gaz de synthèse 3 à la sortie de l'appareil d'épuration MDEA.

S/C	T	Q recyclage CO <sub>2</sub>	Q Alimentation	Q Gaz de synthèse 3 produit	Rapport H <sub>2</sub> /CO dans le gaz de synthèse 3 produit	CH <sub>4</sub> dans gaz de synthèse 3 produit
→	↘	→	→	→	↗	↗
→	↗	→	→	→	↘	↘
↘	→	→	→	→	↘	↗
↗	→	→	→	→	↗	↘
→	→	↘	→	→	↗	→
→	→	↗	→	→	↘	→
→	→	→	↘	↘	→	→
→	→	→	↗	↗	→	→

Ainsi, si le rapport entre la vapeur et la quantité de carbone dans le carbone S/C est constant, la température T de la réaction ou du four augmente, alors que le débit 2 du recyclage de CO<sub>2</sub> et le débit d'alimentation 1 sont constants, le rapport H<sub>2</sub>/CO dans le gaz de synthèse 3 baissera de même que la quantité de méthane dans le gaz de synthèse 3.

En modifiant le rapport entre la vapeur et la quantité de carbone dans le carbone S/C et/ou la température T de la réaction ou du four et/ou le débit du recyclage de CO<sub>2</sub> et/ou le débit d'alimentation, il est possible de modifier le rapport de H<sub>2</sub>/CO dans le gaz de synthèse 3 produit et/ou la quantité de méthane dans le gaz de synthèse 3 produit, ainsi que le rapport CO<sub>2</sub>/CO (non mentionné dans de tableau ci-dessus).

Le schéma ainsi que le tableau représenté ci-après décrivent le cas d'un appareil de production de H<sub>2</sub> et CO basé sur une reformeur SMR alimenté en gaz naturel 1, un appareil d'épuration MDEA pour séparer le CO<sub>2</sub>, et une boîte froide BF pour effectuer la séparation entre H<sub>2</sub> et CO et éventuellement d'autres composants par distillation cryogénique.

Seul le cas de recycle de CO est présenté mais il est possible d'y substituer ou d'y associer aussi un recycle d'hydrogène (non-illustré) et/ou d'oxogas.

Dans le cas présenté, la production de CO est réduite de 100 à 35%, tout en essayant de maintenir la production d'H<sub>2</sub> la plus élevée possible.

Dans le cas de base avec la production de CO correspondant à 100% (temps 1), les paramètres de réglage principaux sont les suivants :

- S/C du SMR = 1.5
- T four 950 °C
- Recycle de CO<sub>2</sub> 100 %
- Débit d'alimentation nominal du SMR = 100%

Pour ce cas, il n'y a aucun recyclage de monoxyde de carbone, d'hydrogène ou d'oxogas au niveau de la boîte froide.

Afin de réduire la production de CO, dans un premier temps (temps 2) le recyclage de CO<sub>2</sub> 2 est réduit, jusqu'à son arrêt complet (temps 3), avec un envoi simultané de monoxyde de carbone recyclé 6 d'en aval de la boîte froide jusqu'en amont de la boîte froide pour être mélangé avec le gaz de synthèse 3. Le mélange est ensuite refroidi dans la boîte froide et séparé par distillation pour fournir les produits.

Aucun changement n'est fait sur les paramètres rapport S/C ou T four, seul le débit de d'alimentation 1 est réduit. On note ainsi une teneur en CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> constante pour le débit 4 envoyé dans la boîte froide, le débit traité 4 (constitué par le gaz de synthèse 3 mélangé avec le monoxyde de carbone recyclé 6) restant à peu près constant à l'entrée de la boîte froide, alors que les teneurs en CO et H<sub>2</sub> du débit 3 à la sortie de la MDEA changent, donnant une réduction pour le contenu en CO et une augmentation pour le contenu en H<sub>2</sub>, le débit produit par la MDEA changeant de façon marginale.

Dès que le recyclage de CO<sub>2</sub> est arrêté (temps 3), la réduction du débit de production de CO se poursuit en continuant d'augmenter le recyclage 6 de CO et en modifiant les autres paramètres tel que le rapport S/C et/ou la température du four et/ou le débit d'alimentation.

Les temps 4 à 7 représentent ces étapes supplémentaires.

On note ainsi une teneur en CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> à peu près constant du débit 4 à l'entrée de la boîte froide BF par rapport au débit mesuré au temps 1, le débit traité baissant légèrement. Dans le même temps la teneur CO et H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> du débit 3 ainsi que le débit 3 à la sortie de la MDEA changent, avec une réduction pour la teneur en CO et une augmentation pour les teneurs en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, le débit quant à lui diminue.

Le temps 8 est un point extrême où plus aucune modification (S/C, T four) n'est faite sur le reformeur à part la réduction du débit d'alimentation 1 ; conjointement le débit recyclé 6 de CO continu d'être augmenté afin de réduire la production.

L'installation selon l'invention comprend des moyens (non-illustrés) pour détecter la composition et le débit du au moins un gaz de recyclage 6 et du mélange d'alimentation 3. En les comparant, il est possible de régler le débit et la composition du mélange 4 rentrant dans l'unité de séparation, afin de permettre un fonctionnement stable même en cas de production basse.

L'installation comprend également des moyens (non-illustré) pour déclencher le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin de produit réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).

(1)			(2)	(3)	(3)	(3)	(3)	(4)	(4)	(4)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)		
Gaz à traiter CH <sub>4</sub> [mole/hr]	Rapport S/C	T fourneau °C	CO <sub>2</sub> recyclé [mole/hr]	Sortie MDEA [mole/hr]	CH <sub>4</sub> [%]	CO [%]	H <sub>2</sub> [%]	Alimentation BF [mole/hr]	CH <sub>4</sub> [%]	CO [%]	H <sub>2</sub> [%]	BF CO Production [mole/hr]	CO recyclé [mole/hr]	CO envoyé client [mole/hr]	Rapport des productions CO	H <sub>2</sub> envoyé client [mole/hr]	Rapport des productions H <sub>2</sub>
1 1000	1.5	950	90.9	3178	8.5	23	68.5	3177	8.5	23	68.5	709	0	709	100 %	2091	100 %
2 980	1.5	950	44	3144	8.5	21.6	70	3173	8.3	23	68.7	709	59	650	92 %	2114	101 %
3 970	1.5	950	0	3083	8.5	20.2	71.4	3191	8.2	22.9	69	708	109	600	85 %	2136	102 %
4 942	2	920	0	2954	9.4	17.7	73	3162	8.8	23.1	68.2	708	209	500	71 %	2092	100 %
5 900	2.9	880	0	2847	9.1	14.8	76.1	3155	8.2	23.1	68.7	708	309	400	56 %	2102	101 %
6 865	3.4	860	0	2746	8.8	13.6	77.6	3105	7.8	23.6	68.6	709	359	350	49 %	2066	99 %
7 770	3.5	850	0	2438	8.8	13.2	78	2847	7.6	25.7	66.8	709	409	300	42 %	1845	88 %
8 650	3.5	850	0	2058	8.8	13.2	78	2516	7.2	29	63.7	709	459	250	35 %	1555	74 %

Sans Invention	(1)			(2)		(3)	(3)	(3)	(3)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(5)		(7)	
	Gaz à traiter CH <sub>4</sub> [mole/hr]	Rapport S/C	T four [°C]	CO <sub>2</sub> recyclé [mole/hr]	Carburant [mole/hr]	Sortie MDEA [mole/hr]	% CH <sub>4</sub>	% CO	% H <sub>2</sub>	Alimentation BF [mole/hr]	Rapport Alim. BF par rapport à 1	% CH <sub>4</sub>	% CO	% H <sub>2</sub>	BF CO Production [mole/hr]	Mise à l'air CO [mole/hr]	CO envoyé client [mole/hr]	Rapport CO produit
1	1000	1.5	950	90.9	253	3178	8.5	23	68.5	3177	100%	8.5	23	68.5	709	0	709	100%
2	700	1.5	950	63.6	177	2224	8.5	23	68.5	2224	70%	8.5	23	68.5	496	0	496	70%
3	700	1.5	950	0	68.2	2224	8.5	20.2	71.4	2224	70%	8.5	20.2	71.4	434	0	434	61%
4	475	2.5	950	0	78	1615	6.5	18	75.5	1614	51%	6.5	18	75.5	281	0	281	40%
5	475	2.5	950	0	78	1615	6.5	18	75.5	1614	51%	6.5	18	75.5	281	119	162	23%
	(1)			(2)		(3)	(3)	(3)	(3)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(5)	(6)	(7)	
Avec invention	Gaz à traiter CH <sub>4</sub> [mole/hr]	Rapport S/C	T four [°C]	CO <sub>2</sub> recyclé [mole/hr]	Carburant [mole/hr]	Sortie MDEA [mole/hr]	% CH <sub>4</sub>	% CO	% H <sub>2</sub>	Alimentation BF [mole/hr]	Rapport Alim. BF	% CH <sub>4</sub>	% CO	% H <sub>2</sub>	BF CO Production [mole/hr]	CO recyclé [mole/hr]	CO envoyé client [mole/hr]	Rapport CO produit
1	1000	1.5	950	90.9	253	3178	8.5	23	68.5	3177	100%	8.5	23	68.5	709	0	709	100%
2	700	1.5	950	63.6	177	2224	8.5	23	68.5	2224	70%	8.5	23	68.5	496	0	496	70%
3	700	1.5	950	0	68.2	2224	8.5	20.2	71.4	2305	73%	8.2	23	68.9	513	81	432	61%
4	450	3.5	850	0	19	1425	8.8	13.2	78	1604	50%	7.8	23	69.2	357	180	177	25%
5	420	3.5	850	0	17	1330	8.8	13.2	78	1602	50%	7.3	28	64.7	434	272	162	23%

Le débit de carburant décrit correspond à la portion du gaz naturel qui sert au chauffage.

5 Sans l'invention, comme on le voit au point 5, on produit 23% du débit nominal, mais en mettant 119 mole/hr de CO à l'air, et en consommant  $475 + 78 = 553$  mole/hr de gaz naturel.

Avec l'invention au même point, on produit 23% du débit nominal, sans mettre à l'air et en consommant seulement  $420 + 17 = 437$  mole/hr de gaz naturel.

Par conséquent, à production égale vers le client avec invention, on consomme 26% de moins de  $\text{CH}_4$  que sans l'invention.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant les étapes de :
  - i) produire un mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un appareil de production (9) ;
  - ii) séparer le mélange d'alimentation (3) comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par distillation cryogénique dans une unité de séparation (BF) comprenant au moins une colonne ;
  - iii) recueillir du monoxyde de carbone (7) et/ou de l'hydrogène (8) et/ou un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone de l'unité de séparation ;
  - iv) selon un premier mode d'opération, envoyer une première quantité de mélange d'alimentation (3) à séparer à l'unité de séparation ;
  - v) selon le premier mode d'opération, produire une quantité d'un produit final pouvant être du monoxyde de carbone (7), de l'hydrogène (8) ou un mélange des deux ;
  - vi) selon un deuxième mode d'opération, envoyer une deuxième quantité de mélange d'alimentation (3) à séparer de l'appareil de production à l'unité de séparation, réduite par rapport à celle envoyée pendant le premier mode d'opération ;
  - vii) selon le deuxième mode d'opération, produire une quantité du produit final (5, 8), réduite par rapport à celle produite pendant le premier mode d'opération ;
  - viii) selon le deuxième mode d'opération, dériver de l'unité de séparation au moins un gaz de recyclage (6) contenant du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et ayant une composition différente de celle de la composition du mélange d'alimentation envoyé à l'unité de séparation selon le premier mode d'opération et envoyer au moins un gaz de recyclage à l'unité de séparation pour y être séparé et ;



## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant les étapes de :

i) produire un mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un appareil de production (9) ;

ii) séparer le mélange d'alimentation (3) comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par distillation cryogénique dans une unité de séparation (BF) comprenant au moins une colonne ;

iii) recueillir du monoxyde de carbone (7) et/ou de l'hydrogène (8) et/ou un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone de l'unité de séparation ;

iv) selon un premier mode d'opération, envoyer une première quantité de mélange d'alimentation (3) à séparer à l'unité de séparation ;

v) selon le premier mode d'opération, produire une quantité d'un produit final pouvant être du monoxyde de carbone (7), de l'hydrogène (8) ou un mélange des deux ;

vi) selon un deuxième mode d'opération, envoyer une deuxième quantité de mélange d'alimentation (3) à séparer de l'appareil de production à l'unité de séparation, réduite par rapport à celle envoyée pendant le premier mode d'opération ;

vii) selon le deuxième mode d'opération, produire une quantité du produit final (5, 8), réduite par rapport à celle produite pendant le premier mode d'opération ;

viii) selon le deuxième mode d'opération, dériver de l'unité de séparation au moins un gaz de recyclage (6) contenant du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et ayant une composition différente de celle de la composition du mélange d'alimentation envoyé à l'unité de séparation selon le premier mode d'opération et envoyer au moins un gaz de recyclage à l'unité de séparation pour y être séparé et ;

- ix) selon le deuxième mode d'opération, modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation (3) produit par l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange d'alimentation (3) contient jusqu'à 10 % molaires de méthane et/ou jusqu'à 10 % molaires d'azote et/ou jusqu'à 10 % molaires d'autres impuretés.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel un (le) gaz de recyclage (6) contient au minimum 5 % mol. de monoxyde de carbone.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel un (le) gaz de recyclage (6) contient au minimum 25% mol. d'hydrogène.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins un gaz de recyclage (6) est recyclé uniquement pendant le deuxième mode d'opération quand le besoin d'un des produits (7, 8) tombe en dessous d'un seuil.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'unité de séparation (BF) contient une colonne de lavage au méthane et/ou une colonne de lavage à l'azote et/ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone et/ou une colonne d'épuisement et/ou une colonne de distillation.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage (6) est plus riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation (3) et/ou de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de

ix) selon le deuxième mode d'opération, modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation (3) produit par l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

5

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange d'alimentation (3) contient jusqu'à 10 % molaires de méthane et/ou jusqu'à 10 % molaires d'azote et/ou jusqu'à 10 % molaires d'autres impuretés.

10 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel un (le) gaz de recyclage (6) contient au minimum 5 % mol. de monoxyde de carbone.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel un (le) gaz de recyclage (6) contient au minimum 25% mol. d'hydrogène.

15

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins un gaz de recyclage (6) est recyclé uniquement pendant le deuxième mode d'opération quand le besoin d'un des produits (7, 8) tombe en dessous d'un seuil.

20

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage (6) est plus riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation (3) et/ou de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation.

25

30

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition du mélange d'alimentation (3) produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte

recyclage est moins riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition du mélange d'alimentation (3) produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que le débit du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas du débit envoyé pendant le premier mode de plus que 50%.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation (BF) envoyé pendant le premier mode de + ou - 5%.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation (BF) ne diffère pas la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation envoyé pendant le premier mode d'opération de + ou - 10%.

que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que le débit du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas du débit envoyé pendant le premier mode de plus que 50%.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation (BF) envoyé pendant le premier mode de + ou - 5%.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation (BF) ne diffère pas la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation envoyé pendant le premier mode d'opération de + ou - 10%.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production.
13. Procédé selon la revendication 11 dans lequel on modifie le fonctionnement de l'appareil de production (9) par les moyens suivants :
- i) en variant le rapport de vapeur carbone de l'alimentation de l'appareil de production dans le cas où l'appareil de production comprend un reformeur de méthane à la vapeur (SMR) et/ou
  - ii) en variant la température d'opération d'au moins un élément de l'appareil, éventuellement la température de réaction du reformeur (SMR) et/ou
  - iii) en variant le débit de dioxyde de carbone recyclé (2) d'un appareil d'épuration (MDEA) en dioxyde de carbone vers un reformeur (SMR) et/ou
  - iv) en variant un débit (1) alimentant l'appareil de production et/ou
  - vi) en variant le rapport oxygène / carbone de l'alimentation de l'appareil de production (dans le cas où l'appareil de production fonctionne par oxydation partielle ).
14. Installation de production d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, par séparation, éventuellement par distillation cryogénique, d'un mélange d'alimentation contenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène comprenant un appareil de production (9) pour produire le mélange d'alimentation (3), des moyens pour envoyer le mélange d'alimentation à une unité de séparation (BF), des moyens pour recueillir de l'hydrogène (8) et/ou du monoxyde de carbone (7) et/ou un mélange des deux dérivés de l'unité de séparation comme produit(s), des moyens pour dériver au moins un gaz de recyclage (6) de l'unité de séparation, des moyens pour envoyer le gaz de recyclage en amont de l'unité de séparation pour être séparé avec le mélange d'alimentation provenant de l'appareil de production et des moyens

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel on modifie le fonctionnement de l'appareil de production (9) par les moyens suivants :

- i) en variant le rapport de vapeur carbone de l'alimentation de l'appareil de production dans le cas où l'appareil de production comprend un reformeur de méthane à la vapeur (SMR) et/ou
- ii) en variant la température d'opération d'au moins un élément de l'appareil, éventuellement la température de réaction du reformeur (SMR) et/ou
- iii) en variant le débit de dioxyde de carbone recyclé (2) d'un appareil d'épuration (MDEA) en dioxyde de carbone vers un reformeur (SMR) et/ou
- iv) en variant un débit (1) alimentant l'appareil de production et/ou
- vi) en variant le rapport oxygène / carbone de l'alimentation de l'appareil de production (dans le cas où l'appareil de production fonctionne par oxydation partielle).

13. Installation de production d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, par séparation, par distillation cryogénique, d'un mélange d'alimentation contenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène comprenant un appareil de production (9) pour produire le mélange d'alimentation (3), des moyens pour envoyer le mélange d'alimentation à une unité de séparation (BF), des moyens pour recueillir de l'hydrogène (8) et/ou du monoxyde de carbone (7) et/ou un mélange des deux dérivés de l'unité de séparation comme produit(s), des moyens pour dériver au moins un gaz de recyclage (6) de l'unité de séparation, des moyens pour envoyer le gaz de recyclage en amont de l'unité de séparation pour être séparé avec le mélange d'alimentation provenant de l'appareil de production et des moyens pour modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

pour modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

15. Installation selon la revendication 14 comprenant des moyens pour détecter la composition et le débit du au moins un gaz de recyclage et du mélange d'alimentation.
16. Installation selon l'une des revendications 14 et 15 comprenant des moyens pour déclencher le recyclage du au moins un gaz de recyclage (6° si le besoin de produit (5, 8) réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).



14. Installation selon la revendication 14 comprenant des moyens pour détecter la composition et le débit du au moins un gaz de recyclage et du mélange d'alimentation.

5 15. Installation selon l'une des revendications 14 et 15 comprenant des moyens pour déclencher le recyclage du au moins un gaz de recyclage (6° si le besoin de produit (5, 8) réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).

10 16. Installation selon l'une des revendications 13 à 15 dans laquelle l'unité de séparation (BF) contient une colonne de lavage au méthane et/ou une colonne de lavage à l'azote et/ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone et/ou une colonne d'épuisement et/ou une colonne de distillation.

15

14. Installation selon la revendication 13 comprenant des moyens pour détecter la composition et le débit du au moins un gaz de recyclage et du mélange d'alimentation.

5 15. Installation selon l'une des revendications 13 et 14 comprenant des moyens pour déclencher le recyclage du au moins un gaz de recyclage (6° si le besoin de produit (5, 8) réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).

10

16. Installation selon l'une des revendications 13 à 15 dans laquelle l'unité de séparation (BF) contient une colonne de lavage au méthane et/ou une colonne de lavage à l'azote et/ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone et/ou une colonne d'épuisement et/ou une colonne de distillation.

15

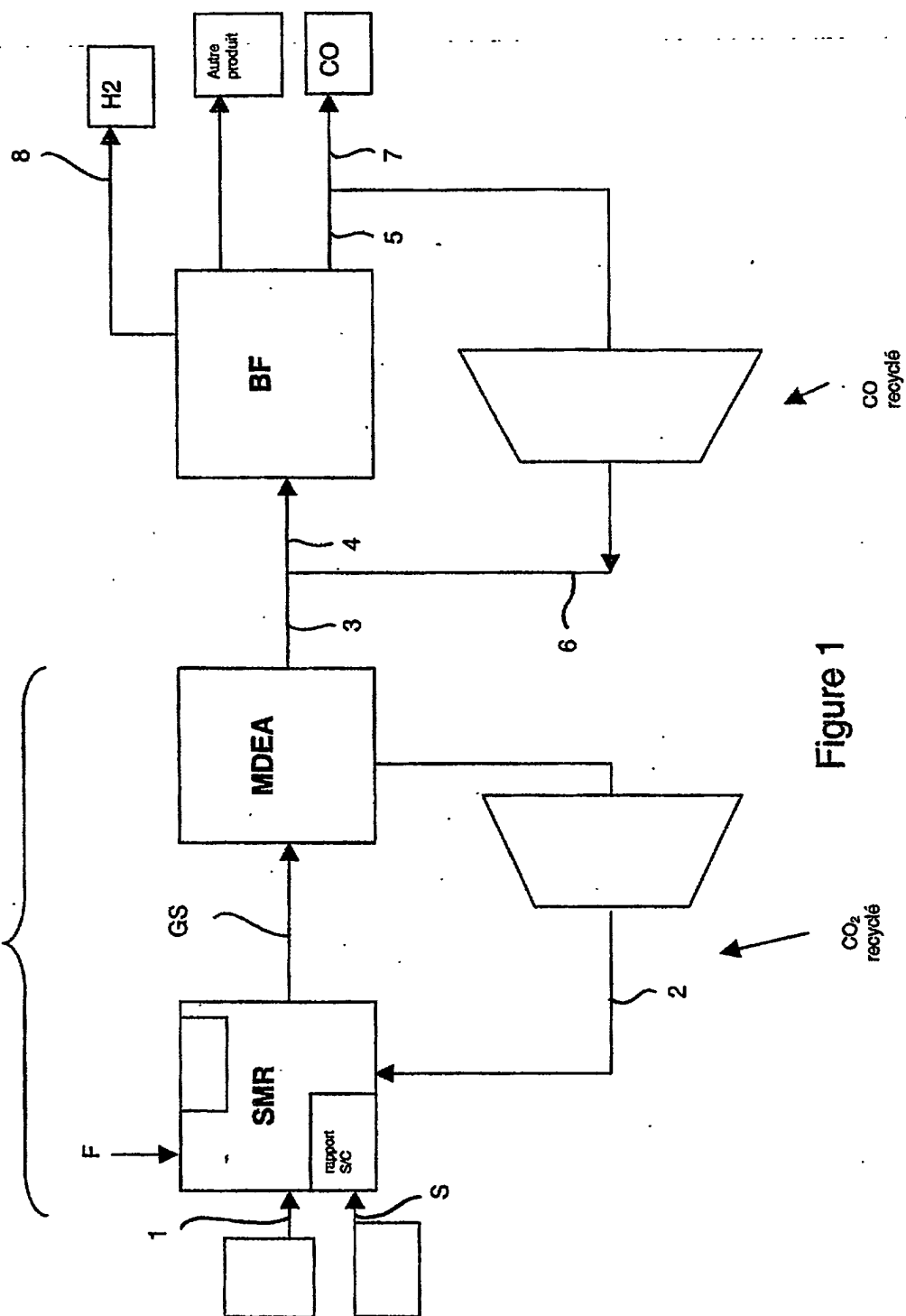


Figure 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

## Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	S6315 FSM/NS
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
	Procédé et appareil pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	BRIGLIA
Prénoms	Alain
Rue	Les Epineaux
Code postal et ville	49140 CORZE
Société d'appartenance	L'Air Liquide SA

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

### Signé par

Signataire: FR, L'Air Liquide SA, F.Mercey

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

### Fonction

L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE (Demandeur 1)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**